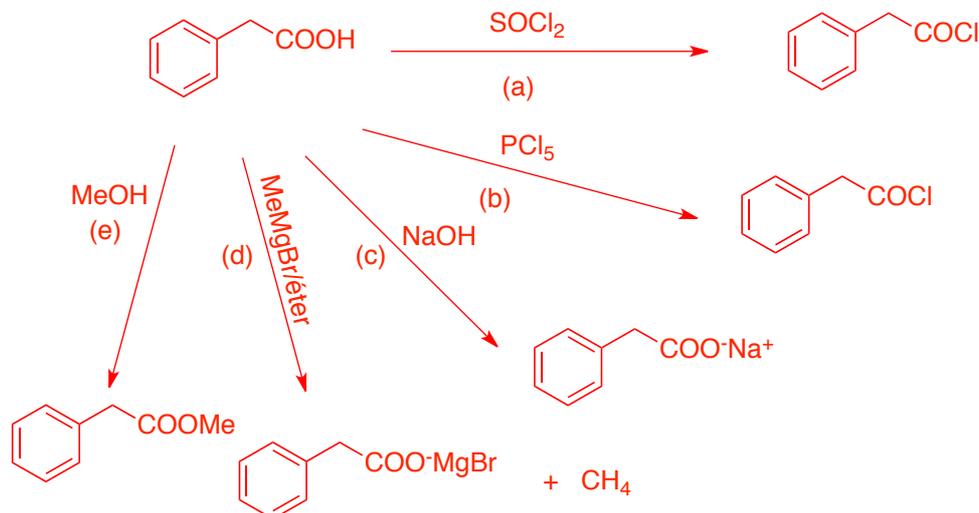


Resolução da lista de exercícios 12 - Reações em Compostos

Carbonilados Classe II e seus derivados e Reações Redox

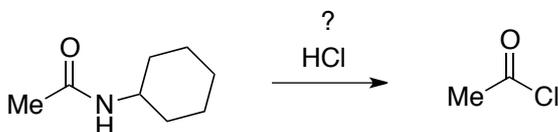
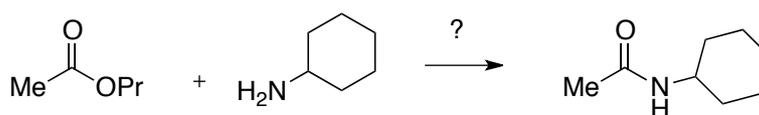
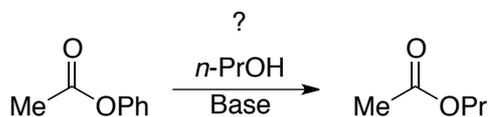
1. Qual o produto é formado na reação de ácido fenilacético (PhCH_2COOH) com 1 equivalente de:

a.) SOCl_2 b) PCl_5 c) $\text{NaOH}/\text{água}$ d) $\text{MeMgBr}/\text{éter}$ e) MeOH/H^+



Tente desenhar o mecanismo!

2. Prediga o sucesso ou não das reações de substituição nucleofílica acílica nos compostos abaixo:



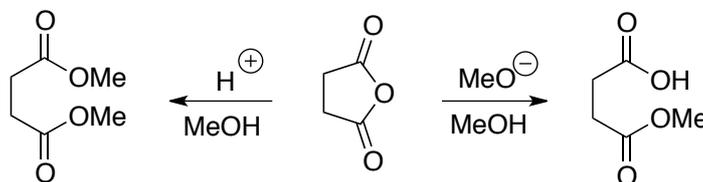
A primeira reação ocorre, pois ^-OPh é melhor GA que ^-Opr . Uma vez adicionado PrOH fica no lugar de ^-OPh .

A segunda reação também ocorre, por que a amina é pior GA e fica no lugar de ^-Opr .

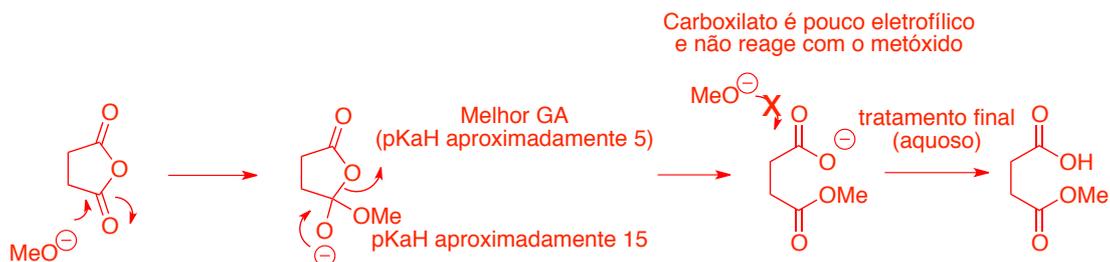
Como Cl é melhor GA, a formação do cloreto de acila na terceira reação, não ocorre, mesmo em meio ácido.

Para as reações que ocorrem, desenhe o mecanismo para auxiliar em seu estudo.

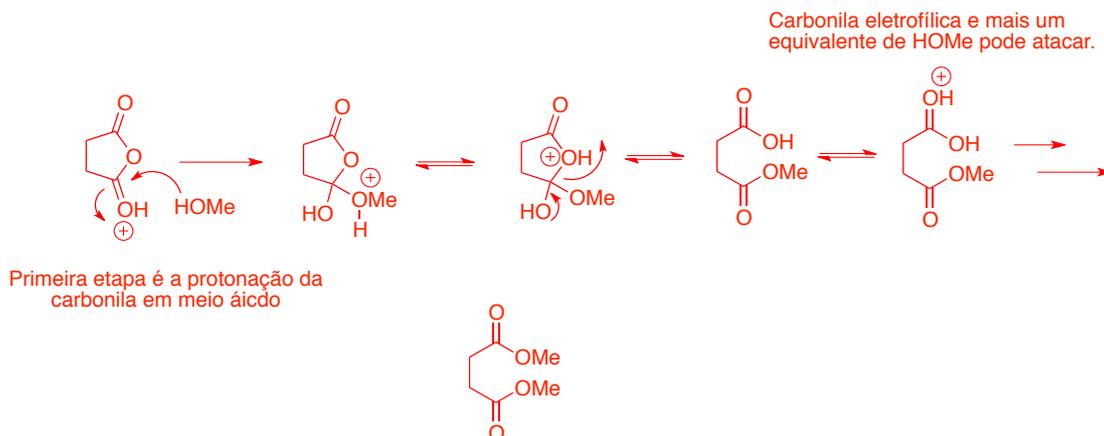
3. Por que um dos métodos abaixo leva ao diéster e o outro ao monoéster?



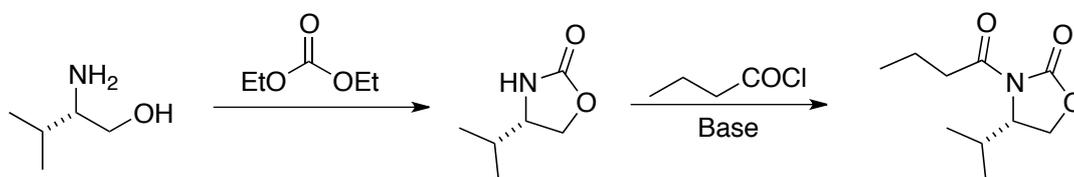
Em meio básico, o nucleófilo é o íon metóxido (bom Nu). Esse ataca o anidrido e leva ao intermediário tetraédrico, cujo melhor GA é o íon carboxilato. O carboxilato não é eletrofílico o suficiente para reagir com o íon metóxido no meio e como está em meio básico ele não é protonado para formar o ácido. A reação, portanto, para na primeira substituição. Após o tratamento final da reação (por extração) com solução ácida, obtém-se o produto.



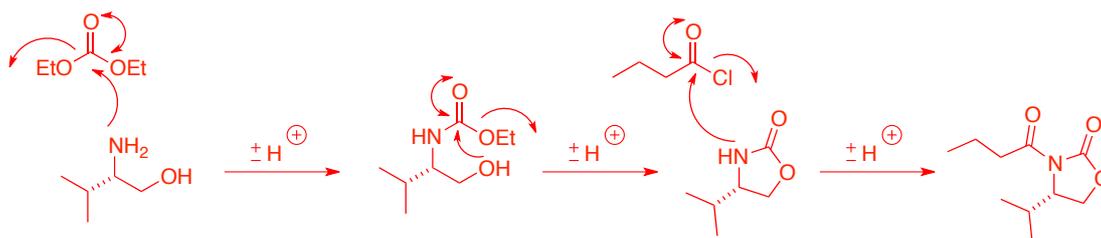
Em meio ácido, a primeira reação é similar, mas o intermediário é neutro. Mesmo assim o carboxilato é ainda melhor GA. A segunda esterificação ocorre agora, pois o carboxilato foi protonado em meio ácido e pode sofrer o ataque do metanol. A segunda etapa é um equilíbrio, pois água e metanol tem habilidades de GA similares. Este equilíbrio é deslocado para o produto, pois o metanol está em excesso, já que é o solvente da reação.



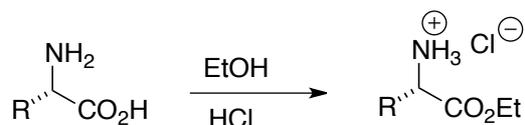
4. Sugira um mecanismo para cada uma das etapas abaixo:



Na primeira etapa existem dois potenciais nucleófilos que podem atacar e, você tem que decidir qual ataca primeiro (o melhor nucleófilo). Você já viu ordem de nucleofilicidade em Q. Orgânica I. A amina é melhor nucleófilo que o álcool, atacando antes. Após ocorre outro ataque, levando a ciclização (em uma parte intramolecular). O mecanismo está desenhado com uma seta de duas pontas na primeira parte, para resumir. Tente desenhar de maneira mais completa, e mais correta! A segunda etapa é mais fácil de imaginar o mecanismo.



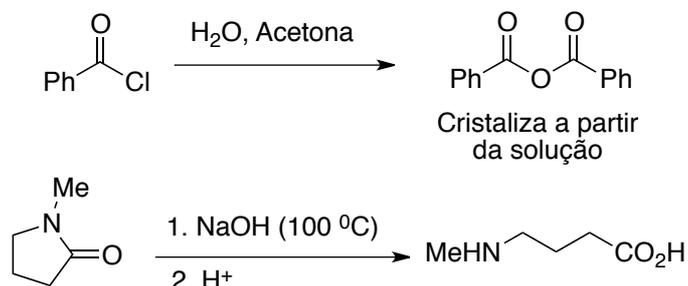
5. Para sintetizar ésteres derivados de aminoácidos naturais (fórmula geral abaixo) é importante manter o éster como seu cloridrato (sal). O que aconteceria com esta reação se fosse feita na forma neutra?



Uma reação pode dar bem errado se você não pensar com cuidado no que está fazendo. Para planejar é preciso pensar (e desenhar) o

mecanismo. Para uma reação de substituição ocorrer na carbonila de um ácido carboxílico, esse deve permanecer na forma ácida. A maioria dos nucleófilos não vão atacar o ânion carboxilato, que é pouquíssimo eletrofílico. A presença de um grupo amino, pode desprotonar a porção ácido em solução. A manutenção de pH ácido, com a adição de HCl, garante que o ácido carboxílico fique protonado. Como consequência o produto da esterificação, fica na forma de sal ($-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$).

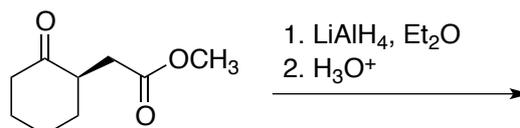
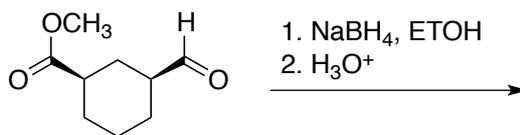
6. Sugira o mecanismo para as reações abaixo, explique a razão destes produtos particulares serem formados.



Primeiramente ocorrerá a hidrólise do cloreto de ácido. Em um determinado momento haverá o ácido carboxílico derivado da hidrólise e o cloreto intacto. Assim, eles reagem entre si levando ao anidrido desenhado. Tente desenhar o mecanismo!

Na segunda reação, o íon hidróxido ataca a carbonila da amida. A reação é um equilíbrio. Em um determinado momento o intermediário tetraédrico colapsa e a ligação C-N se rompe. Após o tratamento final com controle do pH em meio aquoso, a amina se forma. Tente desenhar o mecanismo!

7. Indicar os produtos das reações abaixo:



Reduz somente o aldeído a álcool primário.

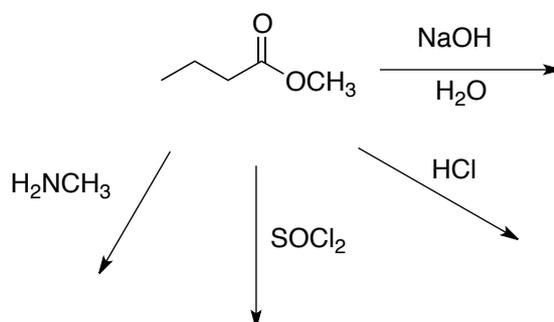
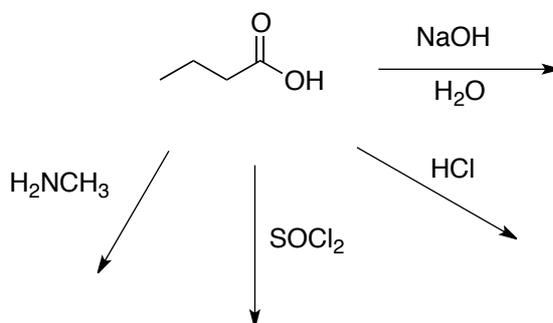
Alcool terciário não sofre oxidação.

Reduz as duas carbonilas.

Agora você já é capaz de desenhar o mecanismo completo desta reação.

Tente!

8. Indicar o produto principal das reações abaixo:



Ácido + NaOH → sal do ácido, reação ácido base

Ácido + HCl → nada

Ácido + SOCl_2 → cloreto de ácido

Ácido + amina \rightarrow carboxilato e não reage mais.

Éster + NaOH/H₂O \rightarrow ácido carboxílico (destilar o álcool/etanol desloca o equilíbrio)

Éster + HCl \rightarrow nada

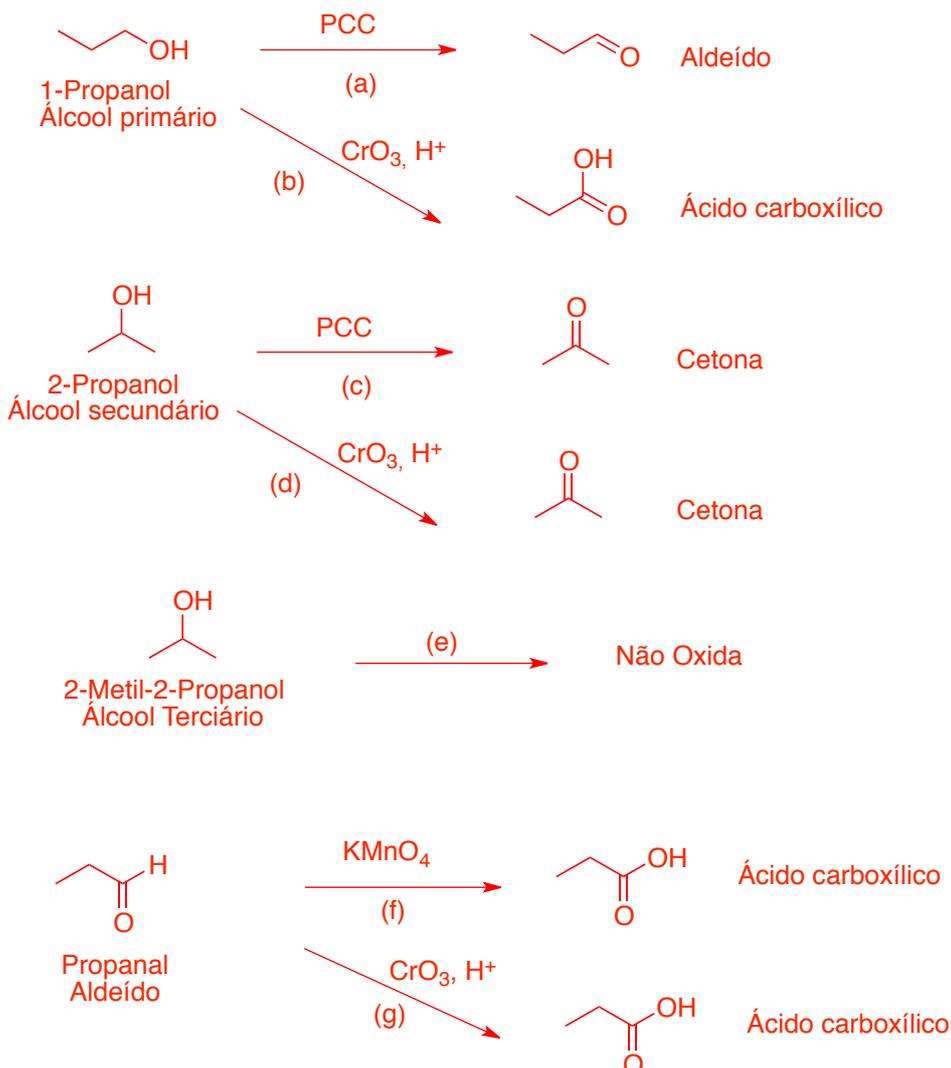
Éster + SOCl₂ \rightarrow nada

Éster + amina \rightarrow amida

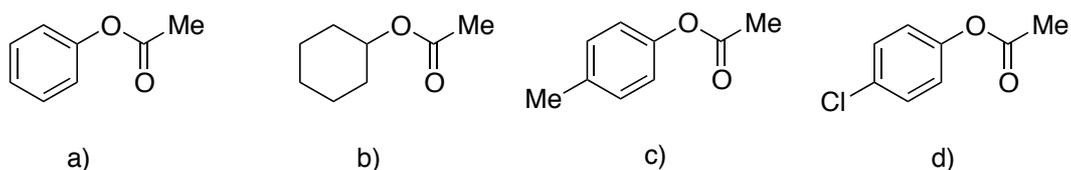
E os mecanismos? Tente desenhar!

9. Dê o produto principal formado da reação de:

- a) 1-propanol + PCC
- b) 1-propanol + CrO₃/H⁺
- c) 2-propanol + PCC
- d) 2-propanol + CrO₃/H⁺
- e) 2-metil-2-propanol + CrO₃/H⁺
- f) Propanal + KMnO₄
- g) Propanal + CrO₃/H⁺



10. Liste os seguintes ésteres em ordem crescente de reatividade para etapa de ataque do nucleófilo.

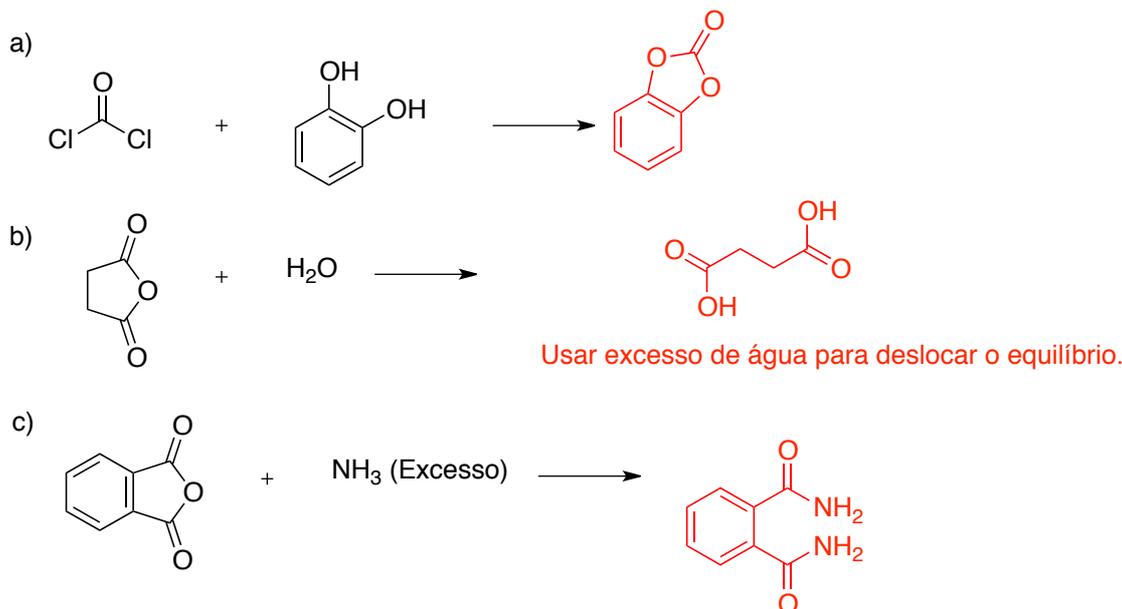


d > a > c > b: esta ordem está relacionada a eletrofilicidade da carbonila e ao GA presente. Ésteres que possuem um benzeno (substituído ou não), possuem melhor GA. Revise os conceitos de habilidade de GA e acidez e basicidade para lembrar a razão! Dentre os que possuem a porção aromática, o **d**, por possuir um grupo retirador (aumenta a eletrofilicidade e melhora a habilidade de GA) é o mais reativo. O menos reativo entre os derivados aromáticos é o contendo o grupo doador.

11. Se o cloreto de propionila for reagido com 1 equivalente de metilamina, somente 50% de rendimento da *N*-metilpropanamida é obtido. No entanto, se reagido com dois equivalentes de metilamina, o rendimento passa para quase 100%. Explique esta observação.

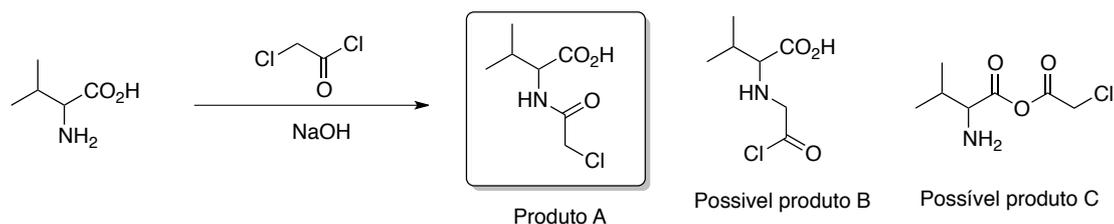
A razão para o resultado observado é a produção de 1 equivalente de HCl por cada equivalente do cloreto de propionila que sofre substituição acídica. Um equivalente de HCl inativa, enquanto nucleófilo, 1 equivalente de amina. Colocando excesso de amina haverá amina ativa para agir como nucleófilo e reação não para em 50% de conversão. Agora tente desenhar o mecanismo!!!

12. Dê os produtos das seguintes reações. Aproveite para treinar e desenhe os mecanismos.



Não desperdice a oportunidade, tente desenhar os mecanismos envolvidos!!!

13. A reação a seguir leva exclusivamente ao produto A (em destaque), não sendo observada a formação dos produtos B ou C. Com base na análise mecanística, explique esse resultado.



Há dois centros eletrofílicos na molécula sobre a seta: a carbonila de cloreto de ácido (muito reativa) e o carbono do lado que contém um GA (Cl, no caso – poderia ocorrer uma S_N2). O centro eletrofílico que reage é o mais reativo. Cloretos de ácidos são muito eletrofílicos! Os cloretos de ácidos são muito reativos, pois o Cl é um GRE por efeito indutivo, aumentando a eletrofílico da carbonila; é um grupo pouco volumoso, não causando impedimento estérico na carbonila; e é um bom GA.

Na molécula que age como nucleófilo, dois são os sítios de reação: Amina (pares de elétrons não compartilhados do Nitrogênio) ou ácido carboxílico (OH, seus pares de elétrons). Somente o NH_2 age como Nu, pois é muito mais nucleofílico que um ácido carboxílico. O Nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio e seus pares de elétrons estão mais disponíveis. Além disso, o OH tem uma carbonila retiradora de elétrons do lado (isso diminui ainda mais sua reatividade).

*** O ácido carboxílico nem está sendo cotado aqui como eletrófilo, pois o cloreto (seta) é muito mais reativo). Se fosse reagir como eletrófilo o carbono da carbonila seria o sítio de reação. Quando age como nucleófilo é o OH seu sítio.